

特開平8-284622

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 L 3/02			F 0 1 L 3/02	J
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	Z
C 2 3 C 4/08			C 2 3 C 4/08	
30/00			30/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平7-106869

(22)出願日 平成7年(1995)4月6日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 豊蔵 康司

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

(72)発明者 脇田 三郎

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリ

アル株式会社中央研究所内

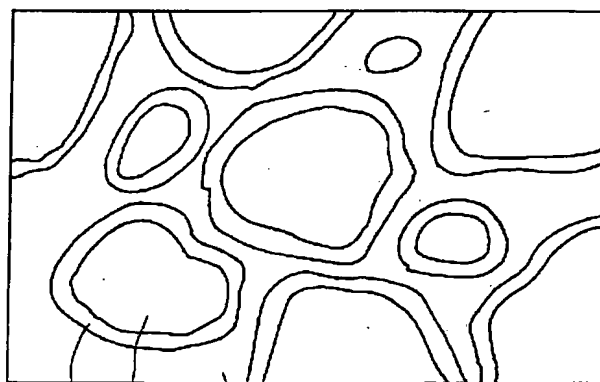
(74)代理人 弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れたTi合金製エンジンバルブ

(57)【要約】

【目的】 耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れたTi合金製エンジンバルブを提供する。

【構成】 相手部材と摺動する部分に肉盛り層を形成してなるTi合金製エンジンバルブの肉盛り層は、Ti粒1を核としてその周囲をNiTi金属間化合物2がリム状に包囲した複合粒子がNi素地3中に分散した組織を有することを特徴とする。



1 Ti粒
2 NiTi金属間化合物
3 Ni素地

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相手部材と摺動する部分に肉盛り層を形成してなるTi合金製エンジンバルブにおいて、上記肉盛り層は、Ni素地中に、Tiを核としてその周囲をNiTi金属間化合物がリム状に包囲した複合粒が分散した組織を有することを特徴とする耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れたTi合金製エンジンバルブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、自動車用エンジン、船舶用エンジン等に使用される給・排気用Ti合金製エンジンバルブに関するものであり、特に加熱冷却を激しく受ける給気用エンジンバルブとして有効であり、リーンバーンエンジンなどの高温燃焼するエンジンの給気用バルブとして一層有効なTi合金製エンジンバルブに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、Ti合金製エンジンバルブは軽量でかつ耐熱性に優れているところから、スポーツカー、高速艇、レーシングカー等の高速エンジンに使用されるようになってきた。

【0003】 このTi合金製エンジンバルブは上述のように軽量でかつ耐熱性を有するが耐摩耗性が不十分であるために、相手部材と摺動する部分に肉盛り層を形成し、耐摩耗性の不足を補っている。

【0004】 例えば、特開昭61-261609号公報ではTi合金製エンジンバルブの相手部材と摺動する弁軸部の軸端部および弁傘部のシート部に靱性は劣ものの耐摩耗性にすぐれたTiAl金属間化合物肉盛り層を形成することにより耐摩耗性の一層の向上を計っている。

【0005】 したがって、このTiAl金属間化合物と同様に耐摩耗性に優れた金属間化合物としてNiTi金属間化合物が知られており、このNiTi金属間化合物は靱性に優れていることが知られているのであるから、NiTi金属間化合物肉盛り層をTi合金製エンジンバルブの相手部材と摺動する部分に形成すればさらに良いことは容易に考えられることである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記NiTi金属間化合物は、Ti合金に対する溶着性が悪いため、このNiTi金属間化合物肉盛り層を相手部材と摺動する部分に形成したTi合金製エンジンバルブを、例えばリーンバーンエンジンの給気バルブに適用すると、激しい加熱冷却による熱衝撃を受けるため、NiTi金属間化合物肉盛り層に亀裂あるいははくりを生じ、十分な耐摩耗性および耐熱衝撃性を示さないという課題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者等は激

しい加熱冷却の熱衝撃を受けても亀裂および／またははくりが発生することのない溶射によるNiTi金属間化合物肉盛り層を得べく研究を行ったところ、Tiを核としその表面をNiで被覆した複合粉末を溶射すると、この複合粉末が溶射ノズルのプラズマ中を通過する間に複合粉末のNiが溶融し、複合粉末のTiとNiの境界にNiTi金属間化合物を生成し、被覆Niが溶融しかつTiとNiの境界にNiTi金属間化合物が生成した粉末がTi合金製バルブの摺動部分に溶着すると、Ti粒子を核としその周囲をNiTi金属間化合物がリム状に包囲した複合粒がNi素地中に分散した組織の溶射肉盛り層が形成され、このNiを素地とする肉盛り層はTi合金に対して密着性が優れかつ靱性を有するところから、熱衝撃を受けても肉盛り層の熱衝撃による亀裂および／またははくりを防止することができ、耐摩耗性は複合粒によって確保することができ、耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れた肉盛り層が得られるという知見を得たのである。

【0008】 この発明は、かかる知見に基づいてなされたものであって、相手部材と摺動する部分に肉盛り層を形成してなるTi合金製エンジンバルブにおいて、上記肉盛り層は、Tiを核としてその周囲をNiTi金属間化合物がリム状に包囲した複合粒子がNi素地中に分散した組織を有する耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れたTi合金製エンジンバルブに特徴を有するものである。

【0009】 この発明の耐摩耗性および耐熱衝撃性に優れたTi合金製エンジンバルブの肉盛り層を形成するために使用する溶射用複合粉末は、原料粉末としてTi粉末およびこのTi粉末よりも微細なNi粉末を用意し、これら粉末を容器に装入し、攪拌棒で攪拌することによりTi粉末表面に微細なNi粉末をすり込むようにしてNi被覆層を形成し製造する（以下、この方法をメカニカルプレーティングという）。このメカニカルプレーティングにより形成されるNi被覆層は、通常のメッキ等による方法よりも短時間で厚いNi被覆層を形成することができるので、溶射用複合粉末の製造コストが安くすることができる。

【0010】

【実施例】 平均粒径：40.8μmのTi粉末および平均粒径：3.1μmのNi粉末を用意し、これらTi粉末およびNi粉末をTi粉末：Ni粉末＝5：1の割合で配合し、得られた配合粉末を容器に装入し、攪拌棒で攪拌するメカニカルプレーティング法によりTiを核とし平均層厚：5.0μmのNi層を有する溶射用複合粉末を作製した。

【0011】 さらに、Ti-6%Al-4%VのTi合金からなる傘径：22.5mmのTi合金（Ti-6%Al-4%V）製のこ状エンジンバルブを用意し、このエンジンバルブの傘部フェース面に、上記溶射用複合粉末を使用し、

10

20

30

40

50

3

プラズマ電流：400A、

プラズマガス流量：50リットル/min、

粉末供給速度：25グラム/min、

の条件のプラズマ溶射することにより肉盛り層を形成し、本発明Ti合金製エンジンバルブを作製した。この肉盛り層の表面を研磨し、金属顕微鏡観察して写生した肉盛り層の組織写生図を図1に示す。図1において、1はTi粒、2はNiTi金属間化合物、3はNi素地である。図1に示されるように、本発明Ti合金製エンジンバルブに形成されている肉盛り層の組織は、Ni素地3中にTi粒1を核としその周囲にNiTi金属間化合物2がリム状に包囲してなる組織となっている。

【0012】一方、比較のために、Ni:Ti=1:1の割合で溶解しアトマイズして得られたNiTi金属間化合物粉末を使用し、上記Ti合金製のこ状エンジンバルブの傘部フェース面に同様の条件のプラズマ溶射して肉盛り層を形成することにより比較Ti合金製エンジンバルブを作製した。

【0013】上記本発明Ti合金製エンジンバルブおよび比較Ti合金製エンジンバルブをそれぞれ容量：2000ccのガソリンエンジンの給気バルブとして組み込み、このガソリンエンジンを、

使用ガソリン：有鉛ガソリン（Pb：1.8g/l）、

回転数：7500r.p.m.、

運転時間：100時間、

の条件で運転したのち、本発明Ti合金製エンジンバルブおよび比較Ti合金製エンジンバルブの肉盛り層の摩

耗量を測定した。その結果、本発明Ti合金製エンジンバルブの肉盛り層の最大摩耗深さは13μmであったのに対し、比較Ti合金製エンジンバルブの肉盛り層の最大摩耗深さは29μmであった。

【0014】さらに、運転終了後の本発明Ti合金製エンジンバルブおよび比較Ti合金製エンジンバルブのそれぞれ傘部フェース面に形成された肉盛り層の外観を観察した結果、本発明Ti合金製エンジンバルブの肉盛り層には何らの欠陥も見られなかったが、比較Ti合金製エンジンバルブの肉盛り層には亀裂および剥離した部分の一部見られた。

【0015】

【発明の効果】上述のように、この発明の肉盛り層を形成してなるTi合金製エンジンバルブは、通常肉盛り層を形成した比較Ti合金製エンジンバルブと比べて、耐摩耗性が優れ、さらに熱衝撃サイクルを受けても肉盛り層に亀裂または剥離が生じないところから耐熱衝撃性に優れており、自動車産業にすぐれた効果をもたらすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のTi合金製エンジンバルブの傘部フェース面に形成された肉盛り層表面の金属組織写生図である。

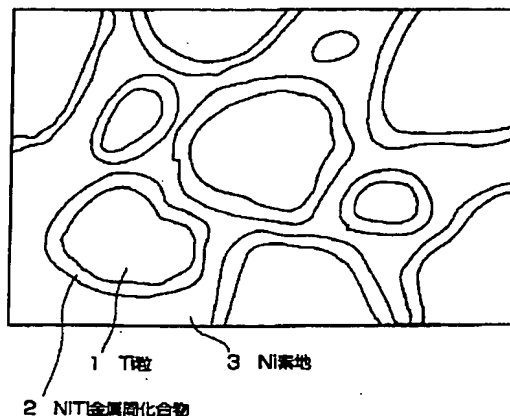
【符号の説明】

1 Ti粒

2 NiTi金属間化合物

3 Ni素地

【図1】



Japanese Unexamined Patent Application Laid Open H8-284622

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) **Laid Open Patent Application Gazette (A)**

(11) Laid Open Patent Application H8-284622

(43) Date Laid Open: 29th October 1996

5	(51) Int. Cl ⁵	Recog. Code	File No.	FI	Tech.Disp.Loc.
	F 01 L 3/02			F 01 L 3/02	J
	C 22 C 14/00			C 22 C 14/00	Z
	C 23 C 4/08			C 23 C 4/08	
	30/00			30/00	A

10 Request for Examination: Not yet requested

Number of Claims: One

Type of Application: FD

Number of Pages in the Japanese Text: Three

(21) Application Number: H7-106869

15 (22) Date of Application: 6th April 1995

(71) Applicant: 000006264

Mitsubishi Material K.K.

5-1 Otemachi-1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo-to, Japan

(72) Inventor: Yasushi TOYOKURA

20 c/o Mitsubishi Material K.K. Central Laboratories, 1-297
Kitafukurocho, Omiya-shi, Saitama-ken, Japan

(72) Inventor: Saburo WAKITA

c/o Mitsubishi Material K.K. Central Laboratories, 1-297
Kitafukurocho, Omiya-shi, Saitama-ken, Japan

25 (74) Agent: Patent Attorney Kazuo TOMITA (and one other)

(54) Title of the Invention: Ti-alloy engine valves which have excellent wear resistance and thermal shock resistance

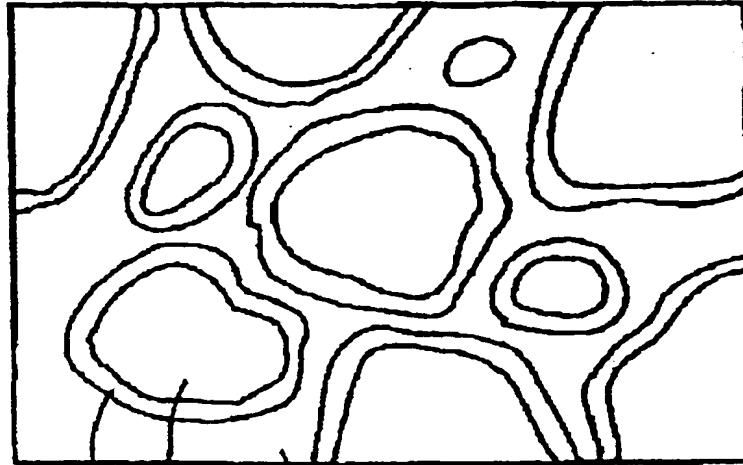
30 (57) Abstract

Purpose:

To provide Ti-alloy engine valves which have excellent wear resistance and thermal shock resistance.

Constitution:

- 5 The cladding layer of an engine valve made of Ti alloy where a cladding layer has been formed on the parts which slide against an opposing part is characterized by having a structure in which composite particles with a Ti particle 1 as a nucleus which is surrounded in the form of a rim with NiTi intermetallic compound 2 are dispersed in an Ni base 3.



1:Ti Particle 3: Ni Base
2: NiTi Intermetallic compound

Scope of the Patent Claim

[Claim 1]

5 A Ti-alloy engine valve which has a cladding layer formed on the parts which slide against an opposing part and which has excellent wear resistance and thermal shock resistance, characterized in that the abovementioned cladding layer has a structure in which composite particles which have Ti as a nucleus which is surrounded in the form of a rim with NiTi intermetallic compound are dispersed in an Ni base.

Detailed Description of the Invention

10 [0001]

Industrial Field of Application

The invention concerns engine valves made of Ti alloy for compression and exhaust purposes which can be used in automobile engines and marine engines, and in particular the invention concerns Ti alloy engine valves which are effective as the engine valves for the air intake purposes which are subject to intense heating and cooling and which are more effective as the air intake valves of engines involving high temperature combustion such as lean-burn engines.

[0002]

20

Prior Art

In recent years Ti alloy engine valves with excellent lightness and heat resistance have come to be used in the high-speed engines of sports cars, speedboats and racing cars.

[0003]

25

These Ti alloy engine valves are light in weight and are heat resistant as indicated above but they have inadequate wear resistance and so a cladding layer is formed on the parts which slide against opposing parts to supplement the inadequate wear resistance.

[0004]

30

For example, in Japanese Unexamined Patent Application Laid Open 61-261609 an improvement in wear resistance is devised by forming a cladding layer of TiAl intermetallic compound which has excellent wear resistance although poor strength on the valve seating part and on the

shaft-end part of the valve shaft which slides against an opposing part of a Ti alloy engine valve.

[0005]

5 The NiTi intermetallic compound is known as an intermetallic compound which has excellent wear resistance like the TiAl intermetallic compound and it is known that the NiTi intermetallic compound has excellent strength and so it was thought reasonably that it would be better if an NiTi intermetallic compound cladding layer was formed on the parts of a Ti alloy engine valve which slide against opposing parts.

10 [0006]

Problems to be Resolved by the Invention

However, the abovementioned NiTi intermetallic compound has poor solubility in Ti alloys and so when a Ti alloy engine valve where an NiTi intermetallic compound cladding layer has been formed on the parts
15 which slide against an opposing part is used as the air intake valve of a lean-burn engine, for example, it is subjected to thermal shock due to the intense heating and cooling and this results in cracking or peeling of the NiTi intermetallic compound cladding layer and there is a problem in that does not exhibit satisfactory wear resistance and thermal shock resistance.

20 [0007]

Means of Resolving These Problems

Thus, on carrying out research with a view to obtaining an NiTi intermetallic compound cladding layer by flame coating which does not crack or peel even on being subjected to intense heating and cooling
25 thermal shock, the inventors have discovered that if a composite powder which has Ti nuclei and of which the surface is covered with Ni is flame coated and if the Ni of the composite powder is melted while passing through the plasma of the flame coating nozzle, NiTi intermetallic compound is formed at the boundary between the Ti and the Ni of the
30 composite powder, the coating Ni is melted and powder where the coating Ni has melted and NiTi intermetallic compound has been produced at the boundary of the Ti and the Ni is fused onto sliding parts of a Ti alloy valve, then the flame coated cladding layer which has a structure in which

composite particles which have a Ti particle as a nucleus which is surrounded in the form of a rim with NiTi intermetallic compound is dispersed in an Ni base is formed and this cladding layer which has Ni as a base has excellent adhesion with the Ti alloy and strength so that cracking and peeling of the cladding layer due to thermal shock can be avoided even if thermal shocking occurs and the wear resistance can be ensured with the composite particles, and a cladding layer which has excellent wear resistance and thermal shock resistance is obtained.

[0008]

10 The present invention is based upon this discovery and is characterized in that, on a Ti alloy engine valve where a cladding layer has been formed on the parts which slide against an opposing part and which has excellent wear resistance and thermal shock resistance, the abovementioned cladding layer has a structure in which composite particles which have Ti as a nucleus which is surrounded in the form of a rim with NiTi intermetallic compound are dispersed in an Ni base.

[0009]

The composite powder for flame coating purposes which is used to form the cladding layer of a Ti alloy engine valve which has excellent wear resistance and thermal shock resistance of this invention is produced using Ti powder as the raw material powder and Ni powder which is finer than the Ti powder by introducing the powders into a container and stirring with a stirring rod in such a way that the fine Ni powder is imprinted onto the surface of the Ti powder and an Ni coated layer is formed (hereinafter this method is referred to as mechanical plating). The Ni coating layer formed by the mechanical plating is such that a thick Ni coated layer can be formed in a shorter time than with the usual methods such as plating and so the flame coating composite powder can be obtained with a low production cost.

30 [0010]

Illustrative Example

A composite powder for flame coating purposes which had Ti as nucleus and an Ni layer of average layer thickness 5.0 μm was prepared

by the mechanical plating method using Ti powder of average particle size 40.8 μm and Ni powder of average particle size 3.1 μm by mixing the Ti powder and the Ni powder together in the proportions Ti powder : Ni powder = 5 : 1, introducing the compound powder obtained into a container and stirring with a stirring rod.

[0011]

Moreover, using an arc shaped engine valve made of Ti alloy comprising Ti-6% Al-4% V Ti alloy of parasol diameter 22.5 mm a cladding layer was formed using the abovementioned composite powder for flame coating purposes on the face of the parasol part by plasma flame coating under the conditions plasma current: 400 A, plasma gas flow rate: 50 litre/min and powder supply rate 25 gram/minute and a Ti alloy engine valve of this invention was obtained. The surface of the cladding layer was polished and a drawing of the structure of the cladding layer drawn as a result of microscopic observation is shown in Figure 1. In Figure 1, 1 is a Ti particle, 2 is NiTi intermetallic compound and 3 is the Ni base. As shown in Figure 1, the structure of the cladding layer which had been formed on the Ti alloy engine valve of this invention had Ti particles 1 as nuclei surrounded in the form of a rim with NiTi intermetallic compound 2 in a Ni base 3.

[0012]

On the other hand, for comparison a comparative Ti alloy engine valve was produced by forming a cladding layer on the face of the parasol part of the abovementioned Ti alloy arc shaped engine valve by plasma flame coating under the same conditions as before but using an NiTi intermetallic compound powder obtained by melting Ni and Ti in the proportions 1 : 1 and atomizing the melt.

[0013]

The abovementioned Ti alloy engine valve of this invention and comparative Ti alloy engine valve were each fitted as air intake valves to a 2000 cc capacity gasoline engine and, after running the gasoline engine under conditions of gasoline used: leaded gasoline (Pb: 1.8 g/l), speed 7500 r.p.m., running time: 100 hours, the extents of wear of the cladding

layers of the Ti alloy engine valve of this invention and the comparative Ti alloy engine valve were measured. The results showed that while the maximum wear depth of the cladding layer of the Ti alloy engine valve of this invention was 13 μ , the maximum wear depth of the cladding layer of the comparative Ti alloy engine valve was 29 μ m.

[0014]

Moreover, observing the appearance of the cladding layers on the faces of the parasol parts of the Ti alloy engine valve of this invention and the comparative Ti alloy engine valve after the running had been completed showed that no defects were apparent in the cladding layer of the Ti alloy engine valve of this invention but cracking and peeled parts were seen in parts of the cladding layer of the comparative Ti alloy engine valve.

[0015]

Effect of the Invention

As described above, a Ti alloy engine valve on which a cladding layer of this invention has been formed has excellent wear resistance when compared with a comparative Ti alloy engine valve on which an ordinary cladding layer has been formed and, moreover, there is no cracking or peeling of the cladding layer even when thermal shock cycling has been imposed and this is an excellent result for the automobile industry.

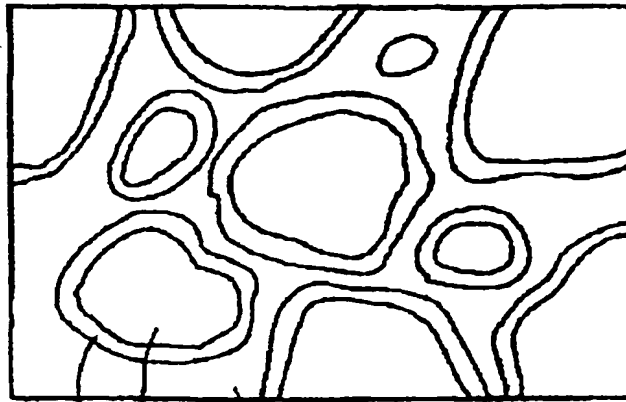
Brief Explanation of the Drawing

Figure 1 is a drawing of the metal structure of the cladding layer surface which had been formed on the parasol surface of a Ti alloy engine valve of this invention.

Key to the Drawing

- 1: Ti particle
- 2: NiTi intermetallic compound
- 3: Ni base

- 8 -
Figure 1



1:Ti Particle 3: Ni Base
2: NiTi Intermetallic compound

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.